

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-143691

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

**C01B 31/04**

C23C 16/26

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 11-322252

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1999

(72)Inventor : NATARAJAN CHINNASAMY  
FUJIMOTO HIROYUKI  
TOKUMITSU KATSUHISA  
MABUCHI AKIHIRO  
KAKAZU TAKANORI

(54) GRAPHITE CARBON MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME,  
NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND LITHIUM  
SECONDARY CELL

**(57)Abstract:**

(57)Abstract:  
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbon material with a charging-discharging efficiency exceeding 90% as a carbon material for a negative electrode of a lithium secondary cell, a negative electrode for the lithium secondary cell using the carbon material, and a negative electrode for lithium secondary cell using the negative electrode.

SOLUTION: The method for manufacturing a graphite material with coated surface comprises chemical vapor deposition of a raw material as a pyrolytic carbon source on a graphite material element to form a pyrolytic carbon coating layer and thereafter heat-treating of the coating layer at a temperature higher than the chemical vapor deposition temperature.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-143691  
(P2001-143691A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 Z 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-322252

(22) 出願日 平成11年11月12日 (1999. 11. 12)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 ナタラジャン・チンナサミイ

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 藤本 宏之

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒鉛系炭素材料、その製造方法、リチウム二次電池用負極材料およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池の負極用炭素材料として、充放電効率が90%を超える炭素材料、この炭素材料を用いたリチウム二次電池用負極およびこの負極を用いたリチウム二次電池用負極を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 表面が被覆された黒鉛材料の製造方法において、熱分解炭素源となる原料を黒鉛材料素材に化学蒸着させて、熱分解炭素被覆層を生成させた後、蒸着温度よりも高い温度で熱処理することを特徴とする黒鉛系炭素材料の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】表面が被覆された黒鉛系炭素材料の製造方法において、熱分解炭素源となる原料を黒鉛材料素材に化学蒸着させて、熱分解炭素被覆層を生成させた後、蒸着温度よりも高い温度で熱処理することを特徴とする黒鉛系炭素材料の製造方法。

【請求項2】熱分解炭素源が、エチレン、プロピレン、トルエン、ベンゼンおよびメタンからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載の黒鉛系炭素材料の製造方法。

【請求項3】表面が熱分解炭素によって被覆されている黒鉛系炭素材料からなるリチウム二次電池用負極材料。

【請求項4】表面が熱分解炭素によって被覆されている黒鉛系炭素材料からなる負極材料を用いたリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒鉛材料に関し、より詳しくは高い充放電効率を示すリチウム二次電池の負極用炭素材料として有用な黒鉛材料、その製造方法、リチウム二次電池用負極材料およびリチウム二次電池に関する。

【従来の技術とその問題点】負極活物質としてリチウムを用い、正極活物質として金属カルコゲン化物、金属酸化物などを用い、電解液として非プロトン性有機溶媒に種々の塩を溶解させた溶液を用いる、いわゆる「リチウム二次電池」は、高エネルギー密度型二次電池の一種として注目されており、盛んに研究が行われている。従来のリチウム二次電池においては、負極活物質であるリチウムは、箔状などの単体形態で用いられることが多かった。しかしながら、このような電池は、充放電を繰り返すうちに、樹枝状リチウムが析出して、両極が短絡するので、充放電のサイクル寿命が短いという欠点を有する。そこで、アルミニウム(あるいは鉛)、カドミウムおよびインジウムを含む可融性合金(Al-Cd-In-Li系合金あるいはPb-Cd-In-Li系合金)を用い、充電時にリチウムを合金として析出させ、放電時には合金からリチウムを溶解させる技術によるリチウム二次電池が提案されている(米国特許第4,002,492号(1977)参照)。しかしながら、このような電池においては、樹枝状リチウムの析出は抑止できるが、電極としての加工性が低下するという新たな問題点が生じる。近年、新しい材料を使用して、従来技術における問題点を解決しようとする試みがなされている。その様な試みの一つとして、リチウムを各種の炭素材料に担持させる研究が盛んに行われている。リチウム二次電池用負極として、黒鉛にリチウムを担持させた炭素材料を用いる場合には、電池の充電時にリチウムが黒鉛の層間に挿入(インターカレーション)され、放電時に黒鉛層間よりリチウムが放出(デインターカレーション)される。一般にLiC<sub>6</sub>という組成から求められる理論的な容量は、372Ah/kg(炭素ベース)である。しかしな

がら、黒鉛表面に水分が吸着されていたり、あるいは構造欠陥が存在したりすると、充電時にリチウムがこの様なサイトで消費されて、インターカレーション反応以外の副反応が生じることになり、充放電効率の低下が起こる。より具体的には、初回の充電時に電解液の分解反応が生じて、表面被膜が生成される。理想的には、充放電時にこうした副反応が生ずることなく、充放電効率が100%となることが望ましいが、一般的な黒鉛材料では充放電効率は、90%以下となるものが多い。また、黒鉛を負極材料として用いた場合には、材料自体の結晶性が高いために、高い電流密度での充放電特性があまり良くないという問題点もある。

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、リチウム二次電池の負極用炭素材料として、充放電効率が90%を超える炭素材料、この炭素材料を用いたリチウム二次電池用負極およびこの負極を用いたリチウム二次電池用負極を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】本発明者は、リチウム二次電池の負極用材料における従来技術の問題点に鑑みて、研究を重ねた結果、黒鉛系炭素材料の表面を熱分解炭素で被覆した後、被覆処理時の温度よりも高い温度で熱処理する場合には、炭素材料の比表面積を減少させて、副反応を抑制するとともに、90%以上の充放電効率を達成し得ることを見出した。また、このような手法により、高い充放電電流密度における特性を改善できることも見出した。即ち、本発明は、以下に示す黒鉛系炭素材料、その製造方法、リチウム二次電池用負極材料およびリチウム二次電池を提供するものである。

1. 表面が被覆された黒鉛系炭素材料の製造方法において、熱分解炭素源となる原料を黒鉛材料素材に化学蒸着させて、熱分解炭素被覆層を生成させた後、蒸着温度よりも高い温度で熱処理することを特徴とする黒鉛系炭素材料の製造方法。

2. 熱分解炭素源が、エチレン、プロピレン、トルエン、ベンゼンおよびメタンからなる群から選ばれた少なくとも1種である上記項1に記載の黒鉛系炭素材料の製造方法。

3. 表面が熱分解炭素によって被覆されている黒鉛系炭素材料からなるリチウム二次電池用負極材料。

4. 表面が熱分解炭素によって被覆されている黒鉛系炭素材料からなる負極材料を用いたリチウム二次電池。

【発明の実施の形態】本発明において用いる黒鉛系炭素粒子素材は、特別に限定されるものではなく、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化されたメソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化されたピッチ系炭素繊維などが例示される。その平均粒径は、0.1~100μm程度である。なお、本明細書において、炭素粒子素材および生成物のいずれの場合にも、平均粒径とは、乾式レーザー回折測定法によって得られた体積粒度分布における中心粒径を意味する。また、比表面積は、BET法により測定した数値を示す。

3  
本発明においては、熱分解して炭素を生成するガス状炭化水素雰囲気下に、700~1300℃程度の温度で上記の様な黒鉛系炭素粒子を処理することにより、粒子表面に炭素を化学的に蒸着させ、熱分解させた後、該粒子を不活性雰囲気下で化学蒸着温度よりも高い温度で熱処理する。その結果、比表面積が低下した被覆黒鉛系炭素材料が得られる。黒鉛系炭素粒子素材に対する化学蒸着/熱分解反応は、通常700~1300℃程度、より好ましくは800~1000℃程度で行う。化学蒸着/熱分解温度が高すぎる場合には、析出する炭素が繊維状になったり、すす状になったりするために、炭素粒子表面を十分に被覆することができず、高い充放電効率が得られない。これに対し、温度が低すぎる場合には、ガス状炭化水素の熱分解反応が十分に進行しないので、やはり表面が均一に被覆されない。化学蒸着反応に使用する炭化水素としては、エチレン、プロピレン、メタン、トルエン、ベンゼンなどがあげられる。化学蒸着/熱分解温度でガス状を呈するこれらの炭化水素は、濃度100%でも使用できるが、反応をコントロールするためには、アルゴン、窒素、ヘリウムなどの不活性ガスにより、濃度0.01~80%程度、より好ましくは1~60%程度に希釈して使用することが望ましい。ガス状炭化水素の濃度が低すぎる場合には、反応が十分に進行しない。これらの炭化水素は、単独で使用しても良く、あるいは2種以上を混合して使用しても良い。上記の化学蒸着/熱分解反応後に引き続いて行う被覆炭素粒子の熱処理は、化学蒸着温度よりも高くかつ1500℃以下の温度で行うことが好ましい。1500℃以上の高い温度で熱処理を行う場合には、被覆粒子の表面状態が内部の黒鉛粒子の表面と類似することになり、充放電効率の改善効果が小さくなってしまふ。被覆炭素粒子の熱処理は、アルゴン、窒素、ヘリウムなどの不活性ガス中で行う。熱処理は蒸着/熱分解反応終了後に、被覆炭素粒子を反応器から取り出すことなく、雰囲気ガスを不活性ガスに置換し、次いで昇温させる手法を採用しても良く、あるいは蒸着/熱分解反応終了後、被覆炭素粒子を室温まで下げ、反応器から取り出した後、別の反応器内で不活性ガス雰囲気下に熱処理を行っても良い。この様にして得られる本発明による黒鉛系炭素材料(被覆黒鉛系炭素粒子)は、比表面積が低減化されているので、充放電効率が高く、かつ高電流密度における放電容量が改善される。また、ラマンスペクトルにおける1360  $\text{cm}^{-1}$ におけるピーク強度が弱くなるかあるいは消滅する。これは、熱処理により、被覆粒子の表面状態が改善されるためであろうと推測される。かくして得られる本発明の炭素材料は、リチウム二次電池の負極用材料として有用である。また、本発明による炭素材料を負極材料とし、公知の正極材料、電解液、多孔質セパレーター、集電体、ガasket、封口板、ケースなどと組み合わせ、常法により、リチウム二次電池を作成することができる。正極活物質としては、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

などを単独であるいは混合して用いることができる。電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジエチレングリコール、ジメチルエーテルなどの非プロトン性溶媒などにアニオン生成塩を溶解したものが例示される。これらの中では、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソランなどの強い還元雰囲気でも安定なエーテル系溶媒あるいは前記した溶媒2種類以上の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ などの溶媒和しにくいアニオンを生成する塩を溶解させたものを用いることが好ましい。リチウム二次電池を製造する場合には、上記の負極材料、正極材料および電解液とともに、常用の多孔質ポリプロピレン製不織布をはじめとするポリオレフィン系の多孔質膜のセパレータ、集電体、ガasket、封口板、ケースなどの電池構成要素を使用して、常法に従って、円筒型、角型あるいはボタン型などの任意形態のリチウム二次電池を組み立てることができる。

【発明の効果】本発明によれば、黒鉛系炭素材料粒子表面を熱分解性炭素により化学蒸着した後、熱処理することによって、比表面積を低減化した新規な改質炭素材料が得られる。この炭素材料をリチウムイオン電池の負極材料として使用する場合には、初回の充放電効率を90%以上に向上させ、かつ高い電流密度での特性を改善するという顕著な効果が達成される。

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実施例 1

##### \* 黒鉛の表面処理

炭素粒子素材として、平均粒度23.5  $\mu\text{m}$ 、比表面積4.35  $\text{m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛を用いた。この黒鉛100gを反応器に入れ、エチレン/アルゴン=5/95(体積比)の混合ガスを流通しながら、800℃まで昇温した後、同温度で1時間保持することにより化学蒸着/熱分解反応を行った。その後、被覆炭素粒子を取り出し、他の反応器内に収容し、アルゴン雰囲気中1200℃で熱処理を行った。熱処理反応後の被覆炭素粒子の比表面積は2.5  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

#### 実施例 2

##### \* 黒鉛の表面処理

出発原料として、平均粒度20.29  $\mu\text{m}$ 、比表面積4.35  $\text{m}^2/\text{g}$ の天然黒鉛を用いるとともに、反応ガスとしてプロピレン/アルゴン=5/95(体積比)の混合ガスをを用いる以外は実施例1と同様の手法により、リチウム二次電池の負極用炭素材料を調製した。熱処理反応後の被覆炭素粒子の比表面積は2.3  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

#### 50 比較例 1

実施例1において、熱処理工程を省略する以外は同様の手法により被覆炭素粒子を調製した。実施例1～2および比較例1により得た被覆黒鉛系炭素粒子を用いて以下の方法により、電極を調製し、その特性を測定した。

＊炭素極（作用極）の作成

表面改質後の黒鉛系炭素粒子92重量部とPVDF（アルドリッチケミカル社製）8重量部とを混合し、液相で均一に攪拌した後、ペースト状とした。得られたペースト状混合物をドクターブレードにより用いて銅箔に塗布し、乾燥し、圧着させることにより、炭素極を作製した後、20

＊試験セルの組立

上記で得られた炭素極を1cm<sup>2</sup>の大きさに切り出したものに対して、対極として充分量のリチウム金属を使用し

た。また、電解液として1mol/lの濃度にLiClO<sub>4</sub>を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比1:1）を用い、セパレータとしてポリプロピレン不織布を用いて、リチウム二次電池を作製した。

＊電極特性の測定

得られたリチウム二次電池の充放電特性を測定した。測定は、0.2 mA/cm<sup>2</sup>、0.5 mA/cm<sup>2</sup> および1.0 mA/cm<sup>2</sup> の定電流充放電で行った。充電を0Vまで行った後、1.3Vまで放電させた。放電容量は、カット電圧が1.3Vの時の容量である。上記の実施例1～2および比較例1の結果をまとめて表1に示す。

【表1】

	炭素極の電極特性					
	0.2 mA/cm <sup>2</sup>		0.5 mA/cm <sup>2</sup>		1.0 mA/cm <sup>2</sup>	
	放電容量 (Ah/kg)	充放電効 率(%)	放電容量 (Ah/kg)	充放電効 率(%)	放電容量 (Ah/kg)	充放電効 率(%)
実施例1	350	93.9	342	94.0	230	89.0
実施例2	353	93.5	345	94.5	233	91.0
比較例1	340	92.0	308	93.0	200	88.0

フロントページの続き

(72)発明者 徳満 勝久

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 馬淵 昭弘

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 嘉数 隆敬

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号  
大阪瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CA02 EA05 EA06 EB06 EC02  
EC05 EC06  
4K030 AA09 BA27 BB05 BB11 CA02  
CA18 DA09 HA02 LA11  
5H003 AA02 AA04 BA00 BA01 BB01  
BC01 BC05  
5H014 AA01 BB00 BB01 CC01 EE01  
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM03  
AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ24  
CJ28 DJ12